

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_密级\_\_\_\_

学 号: 20520081151679

UDC\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

若干包含钌、铱配合物环金属化的反应研究

Investigations on the Reactions Involving Cyclometalation of  
Several Ruthenium and Osmium Complexes

牛 坡

指导教师姓名: 温庭斌 教 授

专 业 名 称: 有 机 化 学

论文提交日期: 2011 年 12 月

论文答辩时间: 2011 年 12 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2011 年 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

# 目 录

摘 要.....	I
----------	---

Abstract.....	III
---------------	-----

## 第一章 绪论

1.1 引言 .....	1
1.2 实现环金属化反应的几种途径 .....	2
1.2.1 C-H 键的活化实现的环金属化反应.....	2
1.2.2 C-O 键的活化实现的环金属化反应.....	5
1.2.3 C-C 键的活化实现的环金属化反应.....	6
1.2.4 其他途径实现的环金属化.....	6
1.3 影响环金属化反应的几个因素 .....	8
1.3.1 金属配合物对反应的影响.....	8
1.3.2 配位引导基团 E 对反应的影响 .....	8
1.3.3 环金属化产物的稳定性对反应的影响.....	9
1.4 有关 Ru、Os 金属实现的环金属化反应文献回顾 .....	10
1.4.1 Ru 金属实现的环金属化反应文献回顾 .....	10
1.4.2 Os 金属实现的环金属化反应的文献回顾 .....	15
1.5 本文的设想与研究目标 .....	19
1.6 参考文献 .....	23

## 第二章 钌氢配合物与邻氨基苯乙酮、2-乙酰吡咯、吡咯的反应研究

2.1 前言 .....	27
2.2 结果与讨论 .....	29
2.2.1 RuHCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 、RuH <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 与邻氨基苯乙酮的反应.....	29
2.2.2 RuHCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 、RuH <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 与乙酰吡咯的反应.....	39
2.2.3 RuHCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 与乙酰吡咯的反应.....	48
2.2.4 RuHCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 、OsHCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 与吡咯的反应.....	54

2.3 小结 .....	61
2.4 实验部分 .....	62
2.5 参考文献: .....	66
第三章 钌、铑配合物与 N-乙基己内酰胺、N-乙基吡咯烷酮的反	
应研究	
3.1 前言 .....	68
3.2 结果与讨论 .....	72
3.2.1 $\text{MHCl}(\text{PPh}_3)_3$ ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ )与 N-乙基吡咯烷酮、N-乙基己内酰胺的	
反应.....	72
3.2.2 $\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ )与 N-乙基吡咯烷酮、N-乙基己内酰胺的	
反应.....	105
3.3 小结 .....	118
3.4 实验部分 .....	119
3.5 参考文献 .....	125
第四章 $\text{RuHX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$ )与 N-乙基己内酰胺、N-乙基	
基吡咯烷的反应研究	
4.1 前言 .....	127
4.2 结果与讨论 .....	127
4.2.1 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 与 N-乙基己内酰胺的反应.....	127
4.2.2 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 与 N-乙基吡咯烷、N-乙基己内酰胺的反应...	133
4.3 小结 .....	144
4.4 实验部分 .....	144
4.5 参考文献 .....	147
攻读硕士学位期间发表的论文 .....	148
致谢.....	149

# CONTENTS

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
---------------------------------	----------

<b>Abstract in English .....</b>	<b>III</b>
----------------------------------	------------

## Chapter 1 Introduction

<b>1.1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Pathways to Achieve Cyclometalation .....</b>	<b>2</b>
1.2.1 C-H bond activation to achieve cyclometalation.....	2
1.2.2 C-O bond activation to achieve cyclometalation.....	5
1.2.3 C-C bond activation to achieve cyclometalation .....	6
1.2.4 Other ways to achieve cyclometalation .....	6
<b>1.3 Influencing Factors on Cyclometalation.....</b>	<b>8</b>
1.3.1 Influence of metal precursor .....	8
1.3.2 Influence of donor group E .....	8
1.3.3 Influence of the metallacyclic products .....	9
<b>1.4 Progress on the Cyclometalation of Ruthenium and Osmium .....</b>	<b>10</b>
1.4.1 Cyclometalation involving ruthenium complexes .....	10
1.4.2 Cyclometalation involving osmium complexes.....	16
<b>1.5 Objectives of This Thesis.....</b>	<b>19</b>
<b>1.6 References.....</b>	<b>23</b>

## Chapter 2 Reactions of Ruthenium Hydride Complexes with *o*-Acetylaniline , 2-Acetylpyrrole or Pyrrole

<b>2.1 Introduction.....</b>	<b>27</b>
<b>2.2 Results and Discussion.....</b>	<b>29</b>
2.2.1 Reactions of RuHCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> or RuH <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> with <i>o</i> -acetylaniline.....	29
2.2.2 Reactions of RuHCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , RuH <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> ) with 2-acetylpyrrole..	39

2.2.3 Reaction of $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ with 2-acetylpyrrole .....	48
2.2.4 Reactions of $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ and $\text{OsHCl}(\text{PPh}_3)_3$ with pyrrole .....	54
<b>2.3 Summary.....</b>	<b>61</b>
<b>2.4 Experimental Section.....</b>	<b>62</b>
<b>2.5 References.....</b>	<b>66</b>
 <b>Chapter 3 Reactions of Ruthenium and Osmium Complexes with</b>	
<b>N-vinylcaprolactam and N-vinylpyrrolidone</b>	
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>68</b>
<b>3.2 Results and Discussion.....</b>	<b>72</b>
3.2.1 Reactions of $\text{MHCl}(\text{PPh}_3)_3$ (M = Ru, Os) with N-vinylcaprolactam and N-vinylpyrrolidone .....	72
3.2.2 Reactions of $\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (M = Ru, Os) with N-vinylcaprolactam and N-vinylpyrrolidone .....	105
<b>3.3 Summary.....</b>	<b>118</b>
<b>3.4 Experimental Section.....</b>	<b>119</b>
<b>3.5 References.....</b>	<b>125</b>
 <b>Chapter 4 Reactions of <math>\text{RuHX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3</math> (X = H, Cl) with</b>	
<b>N-vinylcaprolactam and N-vinylpyrrolidone</b>	
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>127</b>
<b>4.2 Results and Discussion.....</b>	<b>127</b>
4.2.1 Reaction of $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ with N-vinylcaprolactam .....	127
4.2.2 Reactions of $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ with N-vinylcaprolactam and N-vinylpyrrolidone .....	133
<b>4.3 Summary.....</b>	<b>144</b>
<b>4.4 Experimental Section.....</b>	<b>144</b>
<b>4.5 References.....</b>	<b>147</b>
<b>List of Publications .....</b>	<b>148</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>149</b>

## 摘 要

环金属化反应是指有机配体通过指导基团和金属中心配位后经过金属化形成包含金属-碳 $\sigma$ 键的螯合环的反应。作为金属有机化学中最常见的反应之一，环金属化反应常被认为是许多金属催化的有机反应的中间步骤，并在区域选择性的有机合成方面具有重要的应用。因此，研究环金属化反应有助于更好地了解这些催化反应的机理，并可能在此基础上发展新的催化反应。本论文研究了一些包含钌、铱配合物环金属化的反应。全文共分为四章：

第一章为绪论，简单介绍了环金属化反应的概念，归纳总结了实现环金属化反应的几种途径及其影响因素。简单回顾了 Ru、Os 的环金属化反应研究的进展，同时阐述了本论文的设想和研究内容。

第二章研究了钌氢配合物与邻氨基苯乙酮、2-乙酰吡咯、吡咯的反应性质。RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 RuH<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 分别与邻氨基苯乙酮或 2-乙酰吡咯反应可通过羰基的配位引导得到一系列氨基的 N-H 键活化的环金属化产物 **2-12**、**2-13**、**2-17** 和 **2-18**。RuHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 则与 2-乙酰吡咯反应，生成了两分子乙酰吡咯的 N-H 键被活化产物 **2-19**。而当吡咯底物上无乙酰基取代基时，RuHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 与吡咯反应可通过 N-H 键氧化加成并消除一分子 H<sub>2</sub> 得到半夹心型化合物 ( $\eta^5$ -pyrrolyl)RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**2-21**)，该反应也适用于铱的半夹心型化合物 ( $\eta^5$ -pyrrolyl)OsCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**2-22**)的合成。这些反应和 N-H 键活化相关，近年来，过渡金属促进的 N-H 键的活化因其在发展新的催化反应及天然产物和药物的合成方面的应用引起了人们极大的兴趣。

第三章为 MHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、MCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (M = Ru、Os)与 N-乙烯基吡咯烷酮及 N-乙烯基己内酰胺的反应性质研究。RuHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 与 N-乙烯基吡咯烷酮或 N-乙烯基己内酰胺在室温下反应即可分别生成烯基和 PPh<sub>3</sub> 苯基的邻位碳偶联的产物 **3-25** 和 **3-30**，并成功分离得到后一反应的中间体，即 N-乙烯基己内酰胺配位的 PPh<sub>3</sub> 配体邻位金属化产物 **3-28**，由此推测了反应机理。和 RuHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的情况不同，OsHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 与 N-乙烯基己内酰胺或 N-乙烯基吡咯烷酮反应，仅得到了有机底物螯合配位的 PPh<sub>3</sub> 配体邻位金属化的产物 **3-31** 和 **3-32**，而且反应需在加



热条件下进行，生成的产物不能进一步转化为相应的 C-C 键偶联产物。 $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$  和  $\text{OsHCl}(\text{PPh}_3)_3$  与 N-乙烯基己内酰胺或 N-乙烯基吡咯烷酮在反应性质上的差别可归结为 Ru 和 Os 的 M-H 及 M-C 键的强度不同所致。由于 Ru 的配位能力较弱， $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  与 N-乙烯基吡咯烷酮室温下不发生反应，加热条件下仅生成  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  分解的物种。 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  与 N-乙烯基己内酰胺反应可以生成羰基氧配位及  $\eta^2$ -烯烃配位的螯合产物 **3-33**，但易分解。 $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  与这两个有机底物在室温下便可反应，分别得到羰基氧及  $\eta^2$ -烯烃配位的螯合产物 **3-34** 和 **3-35**。

第四章为  $\text{RuHX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$ ) 与 N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺的反应性质研究。 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  与 N-乙烯基己内酰胺反应，得到了 Ru-H 与烯烃发生插入反应的产物 **4-2**，而  $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  与 N-乙烯基吡咯烷酮或 N-乙烯基己内酰胺反应，得到了消除  $\text{H}_2$  后 Ru 与有机底物通过酮羰基氧原子和  $\eta^2$ -烯烃配位的螯合产物 **4-4** 和 **4-6**。

**关键词：**环金属化；N-H 键活化；C-C 键偶联；钌；锇；邻氨基苯乙酮；2-乙酰吡咯；N-乙烯基吡咯烷酮；N-乙烯基己内酰胺

## Abstract

Cyclometalation refers to the reactions in which the organic ligand coordinates to the metal center via a donor group and undergoes intramolecular metalation to form a chelate ring containing a metal-carbon  $\sigma$  bond. As one of the most typical organometallic reactions, cyclometalation reactions have been proposed as the key intermediate steps in many transition-metal catalyzed transformations and utilized extensively in regioselective organic synthesis. In this regard, studies on the cyclometalation reactions will certainly help to better understand the mechanism of these catalytic reactions and provide basis by which new reactions may be developed. In this thesis, investigations on the reactions involving cyclometalation of several ruthenium and osmium complexes have been described. This thesis consists of the following four chapters.

In chapter 1, the concept of cyclometalation is briefly introduced and the pathways to achieve cyclometalation as well as the factors which impact cyclometalation are summarized. A brief review on the progress of cyclometalation reactions involving ruthenium and osmium are also included. In addition, the research objectives and contents of this thesis are presented.

In chapter 2, reactions of ruthenium hydride complexes with *o*-acetylaniline, 2-acetylpyrrole and pyrrole are described. Reactions of  $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  and  $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  with *o*-acetylaniline and 2-acetylpyrrole afford a series of cyclometalated products **2-12**, **2-13**, **2-17** and **2-18** derived from N-H bond activation *via* coordination of the oxygen donor group of the substrates to the metal center.  $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$  reacts with 2-acetyl-pyrrole to give complex **2-19** by activating the N-H bonds of two molecules of 2-acetylpyrrole. Contrast to the acetyl substituted pyrrole, reactions of  $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$  and  $\text{OsHCl}(\text{PPh}_3)_3$  with pyrrole yield  $\eta^5$ -pyrrolyl half-sandwich complexes **2-21** and **2-22** through oxidative addition of the N-H bond to the metal centers. These reactions are relevant to N-H bond activation, which has

attracted great attention in recent years due to their relevance to the development of new catalytic reactions and the potential applications in the synthesis of natural products and drugs.

Chapter 3 describes the reactions of  $\text{MHCl}(\text{PPh}_3)_3$  and  $\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ) with N-vinylpyrrolidone and N-Vinylcaprolactam.  $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$  react with N-vinylpyrrolidone or N-vinylcaprolactam readily at room temperature, *via* coupling of the vinyl group and the phenyl group of the  $\text{PPh}_3$  ligand, to produce complexes **3-25** and **3-30**, respectively. An intermediate of the latter reaction, *i. e.* the N-vinylcaprolactam coordinated ruthenium complex **3-28** containing an orthometalated  $\text{PPh}_3$  ligand, is successfully isolated. Indeed, complex **3-28** can be further transformed to the final C-C coupling product **3-30** in solution, which accordingly provides an evidence for the mechanism of the coupling reactions. In sharp contrast, reactions of  $\text{OsHCl}(\text{PPh}_3)_3$  with N-vinylpyrrolidone or N-Vinylcaprolactam can only take place at heating conditions with the formation of the orthometalated osmium complexes **3-31** and **3-32** containing the substrates as chelate ligands, which cannot be further transformed to the corresponding C-C coupling products analogous to **3-25** and **3-30**. The different reactivity between  $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$  and  $\text{OsHCl}(\text{PPh}_3)_3$  towards N-vinylpyrrolidone and N-Vinylcaprolactam shown here can be related to the differences on the strength of the M-H and M-C bonds for ruthenium and osmium. As a parallel study, the reactions of  $\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ) with N-vinylpyrrolidone and N-Vinylcaprolactam have also been investigated. Reaction of  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  with N-vinylcaprolactam at room temperature produces N-vinylcaprolactam coordinated ruthenium complex **3-33**, which is readily to decompose probably due to the weak coordination between ruthenium and the substrate, while no reaction can be observed between  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  and N-vinylpyrrolidone at room temperature. Reactions of  $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  with N-vinylpyrrolidone and N-Vinylcaprolactam at room temperature lead to the formation of the stable osmium complexes **3-34** and **3-35** with the substrates as chelate ligands.

In chapter 4, reactions of  $\text{RuHX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$ ) with

N-vinylpyrrolidone and N-vinylcaprolactam are described.  $\text{RuHCl(CO)(PPh}_3)_3$  reacts with N-Vinylcaprolactam to produce the alkyl complex **4-2** *via* insertion of the olefin into the Ru-H bond, while reactions of  $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  with N-vinylpyrrolidone or N-Vinylcaprolactam result in the lose of  $\text{H}_2$  followed by coordination of the substrates to ruthenium *via* the carbonyl and the olefin to produce complexes **4-4** and **4-6**.

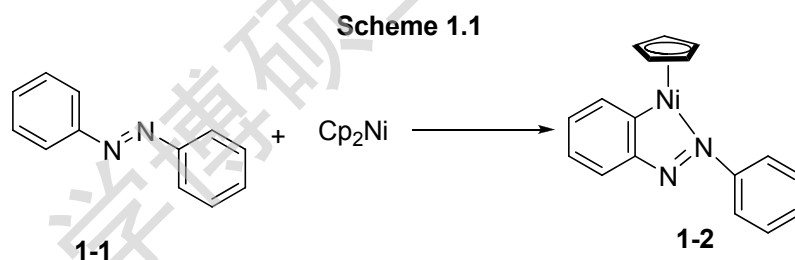
**Keywords:** Cyclometalation, N-H Bond Activation, C-C Coupling, Ruthenium, Osmium, *o*-Acetylaniline, 2-acetylpyrrole, N-vinylpyrrolidone, N-Vinylcaprolactam

## 第一章 绪论

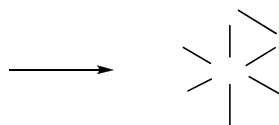
### 1.1 引言

环金属化反应是指有机配体通过指导基团和金属中心配位后经过金属化形成包含金属-碳 $\sigma$ 键的整合环的反应<sup>[1]</sup>。作为金属有机化学中最常见的反应之一，环金属化反应常被认为是许多金属催化的有机反应的中间步骤，并在区域选择性的有机合成方面具有重要的应用。因此，研究环金属化反应有助于更好地了解这些催化反应的机理，并可能在此基础上发展新的催化反应。

早期的报道多数是含芳基配体的环金属化反应，通常称为邻位金属化反应(orthometalation)。20 世纪 60 年代，Kleiman 和 Dubeck 报道的  $\text{Cp}_2\text{Ni}$  对偶氮苯的苯基邻位 C-H 键断裂生成邻位金属化产物 **1-2** 的反应就是最早报道的环金属化反应的例子之一 (Scheme 1.1)<sup>[2]</sup>，也是首例过渡金属促进的 C-H 键活化的报道。



常见的还有  $\text{PPh}_3$  的邻位金属化反应，如 Bennett 于 1969 年报道了  $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$  的  $\text{PPh}_3$  配体的邻位金属化<sup>[3]</sup>，Mckinney 报道了  $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_3$  的邻位金属化反应<sup>[4]</sup>。到了 70 年代，类似的金属化反应已经引起了人们的研究兴趣，反应类型也推广到不仅仅局限于芳基，例如 Muetterties 课题组<sup>[5]</sup>报道了  $\text{Fe}(\text{PMe})_4$  的  $\text{PMe}_3$  发生的金属化反应(Scheme 1.2)。



1973 年, Trofimenko 将这类型的反应统称为“环金属化反应”<sup>[6]</sup>。该类反应提供了一种合成含有 M-C  $\sigma$  键的金属有机化合物的简便方法而成为目前最受人们欢迎的金属有机反应之一。通过此类反应可以研究过渡金属促进的不活泼化学键的活化, 特别是惰性 C-H 键的活化<sup>[7-9]</sup>, 同时在稳定反应活性中间体方面又具有特别的优势。多种多样的环金属化产物还是许多过渡金属催化的有机反应的中间体<sup>[10, 11]</sup>, 在区域选择性的有机合成方面发挥重要的作用。而且, 这些含 M-C  $\sigma$  键的化合物通常具有较高的反应活性, 可作为许多有机反应的优良催化剂<sup>[12-18]</sup>。另外, 环金属产物还被应用于抗癌试剂等生物医学领域<sup>[19-22]</sup>以及有机金属发光二极管、发光管的能量转化元件<sup>[23-25]</sup>、传感器元件等材料科学领域<sup>[26, 27]</sup>。因此, 环金属反应和环金属化产物都引起了人们的广泛关注和极大的研究兴趣。

## 1.2 实现环金属化反应的几种途径

在环金属化反应中, 有机配体首先通过指导基团(通常是含杂原子 E 的官能团)和金属中心配位, 然后再金属化形成含 M-C  $\sigma$  键的螯合环: 大多数的金属化过程是通过活化分子内的 C-R 键而实现的, 其中又以 C-H 键的活化为主, 通过 C-C 键、C-O 键活化实现的环金属化亦有报道。实现环金属化反应的其他一些途径还包括: 插入反应, 亲核进攻, 烯炔、炔炔等在金属中心的氧化偶联等。

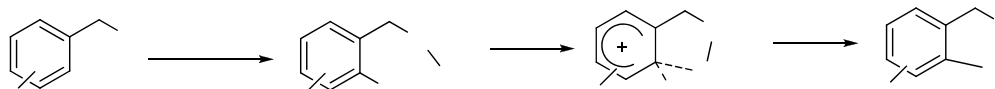
### 1.2.1 C-H 键活化实现的环金属化反应

C-H 键活化是实现环金属化反应的主要方式, 人们对环金属化反应如此关注也正是因为环金属化反应和 C-H 键活化密切相关。特别是一些惰性的烷烃 C-H 键, 在一般的合成方法中是不能使其参与反应的, 而在杂原子和过渡金属配位的辅助下, 可以通过环金属化达到活化 C-H 键的目的, 从而使原来不易参与反应的 C-H 键可以参与到反应中去。因此环金属化的产物成为许多有机合成中的重要中间体。而通过 C-H 键活化实现的环金属化又包括亲电活化、氧化加成、 $\sigma$  键交换、转金属化等途径。

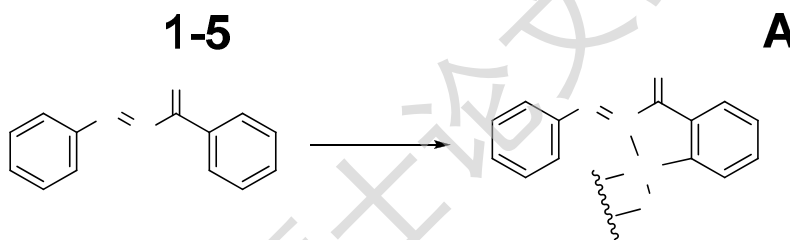
#### (1) 亲电活化

通过亲电活化途径发生的环金属化反应一般发生在缺电子的后过渡金属上, 金属配合物先与配位引导基团发生配位反应, 然后缺电子的金属中心与富电子的

C-H 键发生亲电取代反应，从而发生环金属化(Scheme 1.3)。



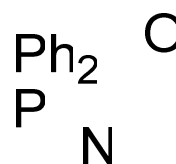
2008 年, Urriolabeitia 报道了金属 Pd 促进的 C-H 键活化实现的环金属化反应 (Scheme 1.4)<sup>[28]</sup>。从图 1.4 可以看出 Pd(OAc)<sub>2</sub> 与化合物 **1-7** 配位时, 既可以与 N 配位亦可以与 P 配位, 而环金属化优先生成五元环金属化合物的原则致使其 Pd(OAc)<sub>2</sub> 与 N 进行配位。进而缺电子的 Pd 金属中心与富电子的苯环邻位 C-H 键发生亲电活化反应, 从而发生了环金属化而得到化合物 **1-8**。

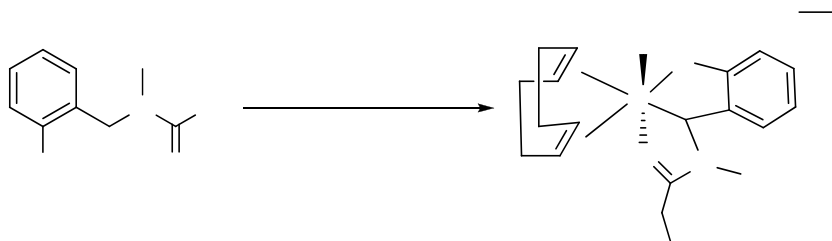


## (2) 氧化加成

氧化加成是最常见的一类 C-H 活化反应历程, 元素周期表中右边的的金属元素如 Re, Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Pt 等的配合物实现的 C-H 活化经典实例许多都是按照这一机理进行的。通常这种途径的历程是, 金属中心和引导基团进行配位, 然后插入到 C-H 键之间, 形成含有金属氢的环状化合物, 实现 C-H 键活化的同时完成环金属化反应的历程。通过此类途径实现的环金属化反应的产物是许多有机反应的中间体。

1999 年, Andersson 课题组报道了过渡金属 Ir 的配合物与化合物 **1-9** 通过氧化加成实现的环金属化反应 (Scheme 1.5)<sup>[29]</sup>。更重要的是通过氧化加成实现了 sp<sup>3</sup> C-H 键的活化, 而不是芳基的 C-H 键活化。

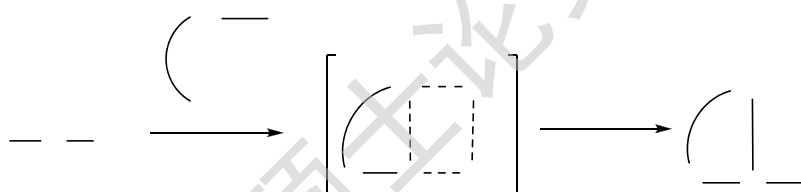




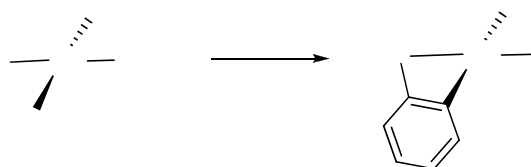
Scheme 1.

### (3) $\sigma$ 键交换

$\sigma$  键交换一般被认为是缺电子的金属中心特别是高氧化态的前过渡金属发生环金属反应的主要途径,而对于后过渡金属特别我们熟知的 Rh、Ru、Os 等的金属氢配合物也可以通过此种途径实现环金属<sup>[30,31]</sup>。这种途径实现环金属化的过程如图 (Scheme 1.6) 所示:首先是含有烷基(如  $\text{CH}_3$ )的金属配合物与有机底物配位形成一个四元环的过渡态,然后通过  $\sigma$  键交换实现环金属化反应。



1968 年, Kilm 课题组报道了 Wilkinson 催化剂的类似物  $\text{Rh}(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_3$  (**1-11**) 在加热条件下通过  $\sigma$  键交换途径实现了自身的环金属化。而且活化了  $\text{PPh}_3$  苯环邻位的 C-H 键,得到了环化产物 (**1-12**) (Scheme 1.7)<sup>[32]</sup>。



### (4) 转金属环金属化 (Transcyclometalation)

转金属环金属化是指通过环金属化配体与其他配体之间的交换,生成新的环金属化配合物,是实现环金属化的特殊途径,反应中包括旧的 M-C 键的断裂和新的 M-C 的形成。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库